Beitrag zur Erforschung von Adsorptionserscheinungen bei organischen Säuren in Alkohol-Wassergemischen an aktiver Kohle.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin
von

Richard von der Heide
aus Geisenheim a. Rhein.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Januar 1932.
Tag der Promotion: 25. Juli 1932.

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen KG., Ohlau i. Schl.

39

Referenten:

Prof. Dr. W. Schlenk,
Prof. Dr. M. Bodenstein.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Veranlassung zu den vorliegenden Versuchen gab die vielfache Verwendung, die die aktive Kohle heutzutage bei der Reinherstellung und bei der Analyse von Lebensmitteln findet. Es wurde geprüft, in welcher Weise die Adsorption einzelner und mehrerer vorwiegend in Lebensmitteln vorkommender Säuren nebeneinander von den Eigenschaften der Adsorptiva und der Lösungsmittel abhängig ist. Diese Versuche sollen einen Beitrag zur Klärung der Frage liefern, wie bestimmte Stoffe unter Ausschaltung anderer aus einem Lebensmittel durch Adsorption an Kohle herausgenommen werden können. Da zur Zeit die aktive Kohle im lebensmittelchemischen Laboratorium hauptsächlich bei der analytischen Untersuchung wäßriger und wäßrig-alkoholischer Lebensmittel wie Säfte, Bier, Wein und Branntwein sowie von wäßrigen und alkoholischen Auszügen fester Lebensmittel Verwendung findet, wurden die Versuche in wäßrigen, in Uebereinstimmung mit Wein und Branntwein in 10- und 30%igen alkoholischen sowie in absolut alkoholischen Lösungen vorgenommen. Die Versuche erstreckten sich sowohl auf einzelne als auch auf mehrere Säuren nebeneinander. Die Untersuchung der letzteren war bisher stets daran gescheitert, daß die zur Verfügung stehenden Bestimmungsverfahren hinsichtlich ihrer Genauigkeit zu wünschen übrig ließen. Es war daher zunächst erforderlich, diese Verfahren weiter auszubauen und zu verfeinern. Die Versuche wurden unter Anwendung der Carbo medicinalis Merck D.A.B. 6 ausgeführt, die sich für den vorliegenden Zweck als besonders geeignet erwies.

Diese Kohle wurde zunächst genau analysiert. Die Reaktion des heißen wäßrigen Auszuges aus 5 g Kohle mit 20 ccm Wasser war neutral. Der Wassergehalt betrug 5,0%, der Aschengehalt 1,2%. Die Asche enthielt Spuren von K, Na, Ca, Mg, Fe und einen beträchtlichen in HNO_3 unlöslichen Rückstand (SiO_2).

Die zu untersuchende Lösung wurde möglichst genau eingestellt und ihr Titer genau ermittelt. Dann wurden 20 ccm hiervon durch ein Filter von der gleichen Art filtriert, wie es später zum Abfiltrieren der Kohle von der Lösung gebraucht wurde. 5 ccm dieser filtrierten Lösung wurden mit n/50 Kalilauge titriert. Auf diese Weise war später bei der Berechnung der prozentigen Adsorption der sonst möglicherweise auftretende Fehler ausgeschaltet, daß das Filter kleine Mengen der gelösten Säure adsorbierte, wodurch eine stärkere Adsorption vorgetäuscht worden wäre.

Hierauf wurden 20 ccm der Lösung in ein 50 ccm fassendes Stehkölbchen pipettiert, und aus einer Schüttelbirne die genau eingewogene Menge Kohle zugegeben. Wird im folgenden angegeben: 1 g oder 0,5 g Kohle, so bedeutet dies: 1,0000 oder 0,5000 g Kohle. Das Stehkölbchen wurde mit einem Gummistopfen verschlossen und 10 Minuten lang vorsichtig geschüttelt. Dann wurde sofort durch ein 7 cm Rundfilter in einen 50 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben filtriert, der nach der Filtration ebenfalls mit einem Gummistopfen verschlossen wurde, um das Verdunsten des Lösungsmittels zu verhindern. Aus demselben Grunde wurden auch während der Filtration das Stehkölbchen und das Filter zweckmäßig mit einem aufgelegten Uhrglas bedeckt. Es war darauf zu achten, daß das Filtrat klar, farblos und frei von Kohleteilchen war. 5 ccm dieses Filtrates wurden mit n/50 Kalilauge titriert. Die Versuchstemperatur betrug stets 20 bis 22°.

Adsorptionsversuche mit einzelnen organischen Säuren aus Wasser-Alkohol-Gemischen.

Die Untersuchungen wurden in der Fettsäurereihe begonnen, deren fünf erste Glieder Ameisensäure bis Valeriansäure zunächst in 1/20 molarer Lösung an 1 g Kohle adsorbiert wurden. Dabei kam es hauptsächlich darauf an, den Einfluß des Lösungsmittels bei der Adsorption festzulegen. Griffin, Richardson und Robertson[1]) haben die Adsorption verschiedener homologer Säuren in Alkohol un-

[1]) J. Chem. Soc. London, 1928, 2705.

tersucht und dabei eine Umkehr der Traubeschen Regel festgestellt. Von Nekrassow[2]) ist das Verhalten homologer Monocarbonsäuren bei der Adsorption aus Wasser und aus einer großen Anzahl organischer Lösungsmittel an mehrere Kohlensorten geprüft worden. Wir fanden in Uebereinstimmung mit Nekrassow in der Fettsäurereihe aus wäßrigen Lösungen eine stärkere Adsorption, als aus alkoholischen, und in Uebereinstimmung mit Nekrassow sowie mit Griffin, Richardson und Robertson in alkoholischer Lösung eine Abnahme der Adsorbierbarkeit mit dem Ansteigen in der homologen Reihe bis zur Propionsäure, also bis zum dritten Gliede, und von da ab mit weiter zunehmendem Molekulargewicht ein Anwachsen der prozentigen Adsorption. Demnach trat in alkoholischer Lösung zunächst eine Umkehr, mit dem vierten Gliede beginnend aber eine Rückkehr zur Traubeschen Regel ein, während in Uebereinstimmung mit Nekrassow die Traubesche Regel in wäßrigen Lösungen gewahrt war. Für die wäßrig-alkoholischen Lösungen konnte ein mehr oder weniger starkes Abfallen der Adsorption der einzelnen Säuren mit zunehmender Alkoholkonzentration beobachtet werden. Zu den gleichen Ergebnissen gelangten Schilow und Pewsner[3]) beim Studium der Adsorption von verschiedenen organischen Säuren aus Alkohol-Wasser-Gemischen. Es ergab sich das folgende Bild: Für die Fettsäurereihe galt in wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Lösungen bis zum 30%igen Alkohol die Traubesche Regel. Die Adsorbierbarkeit der unteren Glieder der homologen Reihe nahm bei zunehmender Konzentration des Alkohols zunächst stärker ab als bei den höheren, und blieb für Ameisensäure z. B. im 30%igen bis 100%igen Alkohol fast gleich. Für die höheren Glieder galt das Umgekehrte. Sie erfuhren zunächst in den wäßrig-alkoholischen Lösungen mit steigender Alkoholkonzentration eine nur sehr geringe, von 30%iger alkoholischer Lösung ab aber eine sehr starke Adsorptionsänderung.

Gerade diese Erscheinung ist für die Nahrungsmittelanalyse von Bedeutung, weil man auf Grund dieser Tatsache unter Umständen durch Zusatz von wenigen Prozenten Alko-

---

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 1928, 136, 18.
[3]) Ztschr. f. phys. Chem. 1925, 118, 361.

hol die Unterschiede in der Adsorbierbarkeit einzelner Säuren stark vergrößern kann. Diese Erscheinung benutzte z. B. G. Reif[4]) bei einem Nachweisverfahren des Isopropylalkohols in wäßrig-alkoholischen Lösungen, um die die Reaktion störenden Stoffe durch Adsorption an Kohle zu beseitigen.

In der Fettsäurereihe wurden außerdem die Isoverbindungen der Butter- und Valeriansäure in die Untersuchung aufgenommen, wobei für die beiden Isoverbindungen eine geringere Adsorbierbarkeit als für die normalen Verbindungen in allen vier Lösungsmitteln festgestellt werden konnte. Ferner wurden in der Fettsäurereihe die Versuche mit Lösungen der doppelten Konzentration, also ein Zehntel molar an 1 g Kohle und mit Lösungen derselben Konzentration aber an 0,5 g Kohle ausgeführt.

Es fragte sich, ob sich die aus diesen Versuchen gewonnenen Schlußfolgerungen auch auf eine andere homologe Reihe übertragen ließen. Zu diesem Zweck wurden Adsorptionsversuche in derselben Anordnung wie in der Fettsäurereihe in der Dicarbonsäurereihe mit den vier Gliedern Oxalsäure bis Glutarsäure unternommen.

In wäßriger und in 10%iger alkoholischer Lösung konnten dieselben Erscheinungen beobachtet werden. Die Traubesche Regel war in beiden Fällen gewahrt. Die absoluten Werte lagen in 10%iger alkoholischer Lösung tiefer als in wäßriger. In 30%iger alkoholischer Lösung lag der Wert für die prozentige Adsorption der Malonsäure tiefer als der der Oxalsäure.

Die Ergebnisse in den beiden Reihen stimmten gut überein. Hier wie dort erfolgte eine langsame Umkehr der Traubeschen Regel mit fortschreitender Konzentration des Alkohols. In absolut alkoholischer Lösung war in beiden Reihen die Umkehr bis zum dritten Gliede gegangen und die Adsorbierbarkeit stieg mit dem vierten Gliede an, erreichte allerdings den Wert des ersten Gliedes noch nicht. In der Fettsäurereihe lag erst der Wert für die n-Valeriansäure, das fünfte Glied, über dem der Ameisensäure. In der Dicarbonsäurereihe wurden die Werte für das fünfte Glied nicht aufgenommen.

[4]) Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel 1930, 60, 243 und Arch. der Pharmazie und Ber. d. deutsch. Pharm. Ges. 1928, 266, 382.

Die nächste Reihe, auf die sich die Versuche erstreckten, war die der ungesättigten Dicarbonsäuren, Fumarsäure und Maleinsäure, und deren Monomethylverbindungen Citraconsäure und Mesaconsäure. Schilow und Nekrassow[5]) haben in ihrer Arbeit „Adsorption und chemische Natur einiger organischer Verbindungen" für diese vier genannten Säuren in wäßrigen Lösungen die Adsorption untersucht und festgestellt, das die Transformen Fumarsäure und Mesaconsäure stärker adsorbiert werden als die Cisformen Maleinsäure und Citraconsäure. Die Monomethylverbindungen wurden stärker adsorbiert als die einfachen. Unsere Versuche bestätigten diese Angaben. Bis zu den 30%igen alkoholischen Lösungen erhielten wir dieselben Ergebnisse. Für absolut alkoholische Lösungen war zu erwarten, daß eine Umkehr der Traubeschen Regel eintreten würde, d. h. daß die Mesaconsäure und die Citraconsäure weniger stark adsorbiert würden als ihre entsprechenden niedrigeren Homologen. Da sich außerdem ergab, daß in absolut alkoholischen Lösungen die Maleinsäure stärker adsorbiert wurde als die Fumarsäure, so mußten sich für die Mesaconsäure und die Citraconsäure die Reihenfolge, die in wäßrigen Lösungen galt, umkehren. Diese Vermutungen, die in Analogie zu den bisher in homologen Reihen gewonnenen Erfahrungen stehen, haben sich als richtig erwiesen. In wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Lösungen galt, soweit sie direkt gemessen wurden, für steigende Adsorbierbarkeit der einzelnen Säuren die Reihenfolge: Maleinsäure, Citraconsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure; in absolut alkoholischer Lösung war die Reihenfolge gerade umgekehrt.

Die für diese ungesättigten Dicarbonsäuren Fumarsäure und Maleinsäure gefundenen Werte lagen für das System Wasser — Alkohol mit Ausnahme bei der wäßrigen Lösung der Maleinsäure höher als für die Bernsteinsäure, die entsprechende Säure in der gesättigten Reihe. Für die Glutarsäure einerseits und die Citraconsäure und die Mesaconsäure andererseits stimmten diese Beziehungen ebenfalls. Nach unseren Befunden bestätigte sich die von Schilow und Nekrassow und ebenso von Griffin, Richardson und Robertson geäußerte Ansicht, daß Ungesättigtheit die Ad-

[5]) Ztschr. f. phys. Chem. 1927, 130, 65.

sorbierbarkeit steigert. Von dreibasischen organischen Säuren wurde die Citronensäure in 3 verschiedenen Konzentrationen untersucht.

Im folgenden werden Versuche beschrieben, die mit Oxyverbindungen der beiden zuerst besprochenen Säurereihen durchgeführt wurden. Es war dabei von Interesse, den Einfluß der Stellung des Substituenten im Molekül zu verfolgen, wie er sich bei den Versuchen mit α- und β-Oxybuttersäure zeigte. Es ist bekannt, daß Hydroxylgruppen die Adsorption stark erniedrigen, ferner, daß verschiedene Stellungen des Substituenten im Molekül verschiedene Adsorbierbarkeit bedingen. Griffin, Richardson und Robertson zeigten dies für alkoholische Lösungen von o-, m- und p-substituierten Brom- und Nitrobenzoesäuren, Schilow und Nekrassow für eine große Reihe mono- und disubstituierter aliphatischer und aromatischer Verbindungen. Als einziges Beispiel einer α- und β-substituierten aliphatischen Verbindung geben Schilow und Nekrassow α- und β-Phenylpropionsäure an, die einen deutlichen Unterschied in der Adsorption zeigen, und zwar wird die α-Phenylpropionsäure stärker adsorbiert als die β-substituierte Verbindung. Das von uns gewählte Beispiel mit α- und β-Oxybuttersäure bestätigte die in der Literatur vorhandenen Angaben. Die Oxygruppe verminderte in wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Lösungen die Adsorption bedeutend. Im Gegensatz zu Schilow und Nekrassow fanden wir aber für die β-Verbindung eine stärkere Adsorption als für die α-Verbindung. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich aber durch die völlig andere Natur des Substituenten erklären. Die Phenylgruppe erhöht die Adsorbierbarkeit, ist also in dieser Hin sicht ein positiver Substituent, im Gegensatz zur Hydroxylgruppe, die als negativer Substituent die Adsorbierbarkeit verringert. Wie weit diese Erhöhung bzw. Verringerung geht, ist von der Stellung des Substituenten zur Carboxylgruppe abhängig. In der Nähe der Carboxylgruppe, also in α-Stellung, ist dieser Effekt, absolut gerechnet, größer, in β-Stellung kleiner. Die β-substituierte Verbindung ist also stets, gleichgültig ob der Substituent adsorptionssteigernd oder verringernd wirkt, der nichtsubstituierten Verbindung ähnlicher, als es die α-substituierte Verbindung ist. Diese Ueberlegungen gelten auch in absolut-alkoholischen Lösungen, obwohl

hier die Werte für die Oxysäuren über denen der einfachen Verbindungen liegen.

Für die α-Oxyisobuttersäure gilt das zuletzt Gesagte ebenfalls. In wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Lösungen bis ungefähr 87% Alkoholgehalt, liegen die Adsorptionswerte der Oxyisobuttersäure tiefer als die der Isobuttersäure, von da ab aber höher.

In der Reihe der Dicarbonsäuren wurden die Oxymalonsäure, die Tartronsäure und die Monoxy- und Dioxybernsteinsäuren, die Aepfelsäure und die Weinsäuren, in verschiedenen Konzentrationen an 1 g Kohle adsorbiert. In voller Uebereinstimmung mit unseren bisherigen Beobachtungen an Oxyfettsäuren trat durch die Einführung der Hydroxylgruppe in wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Lösungen eine starke Adsorptionserniedrigung ein. In alkoholischen Lösungen etwa von 60% Alkohol an lagen die Werte für die Oxysäuren dann über denen der einfachen. Diese Ergebnisse stehen teilweise in Widerspruch zu den Befunden von Schilow und Pewsner sowie von Griffin, Richardson und Robertson. Wir fanden in wäßrigen Lösungen eine starke Adsorptionsverminderung für die Aepfelsäure und eine noch stärkere für die Weinsäure. Für jede eingeführte Hydroxylgruppe wurde also die Adsorbierbarkeit herabgesetzt. Schilow und Nekrassow kamen in ihrer schon mehrfach zitierten Arbeit für wäßrige Lösungen zu demselben Ergebnis.

Für die linksdrehende und inaktive Aepfelsäure wurden übereinstimmend die gleichen Werte gefunden. Des weiteren wurde die Adsorption von d-, l-, dl- und Mesoweinsäure untersucht. In Einklang mit den Befunden von Schilow und Nekrassow fanden wir eine gleich starke Adsorption für die optisch aktive sowie für die racemische Weinsäure, eine geringere aber für die Mesoweinsäure, und zwar durchgehend für alle Wasser-Alkoholmischungen. Hermanns[6]) untersuchte die Adsorption racemischer und intrainaktiver Hydrobenzoine und fand in Uebereinstimmung mit unseren Angaben und denen von Schilow und Nekrassow eine geringere Adsorption für den intrainaktiven Körper.

Es war von Interesse, zu erfahren, ob sich in arylsubstituierten Carbonsäuren die eben genannte

[6]) Ztschr. f. phys. Chem. 1924, 113, 385.

Tabelle I.

Prozentige Adsorption der organischen Säuren verschiedener Konzentration an verschiedenen Mengen Kohle.

Säure	gelöst in Alkohol von Vol. %				gelöst in Alkohol von Vol. %				gelöst in Alkohol von Vol. %			
	0	10	30	100	0	10	30	100	0	10	30	100
Konzentr. Adsorptiv		1/10 molar				1/20 molar				1/20 molar		
Gramm Kohle		1 g				1 g				0,5 g		
Ameisensäure . .	42,9	14,3	8,2	4,2	49,9	17,8	9,3	5,5	31,3	9,6	5,1	3,4
Essigsäure . . .	61,8	27,4	8,3	0,8	71,3	28,3	10,2	1,1	49,4	15,5	5,4	1,1
Propionsäure . .	82,0	55,2	27,3	1,0	89,4	59,0	30,2	1,1	72,5	39,2	16,3	1,0
n-Buttersäure . .	94,6	80,7	52,6	3,2	96,8	85,2	57,7	4,6	89,4	68,7	37,2	2,4
Iso-Buttersäure .	91,9	73,7	44,6	0,8	94,9	78,0	45,2	0,9	84.1	58,3	27,6	0,3
n-Valeriansäure .	98,0	93,0	76,4	6,1	98,7	95,3	82,5	6,1	96,8	88,2	65,1	2 9
Iso-Valeriansäure	95,0	87,2	66,0	3,6	97,7	91,6	72,3	3,6	92,9	80,3	53,4	1,2
		1/20 molar				1/40 molar				1/40 molar		
		1 g				1 g				0,5 g		
Oxalsäure . . .	70,7	40,7	25,7	17,9	75,7	41,1	27,2	20,1	59,1	25,5	14,6	8,2
Malonsäure . . .	83,3	47,9	22,6	8,8	89,2	54,0	25,8	11,7	75,7	35,0	13,4	5,2
Bernsteinsäure . .	94,3	68,3	32,0	7,0	97,6	74,0	36,8	8,1	91,8	54,4	21,5	3,3
Glutarsäure . .	97,8	86,3	52,5	11,8	98,4	90,2	58,1	12 6	96,4	77,3	38,7	5,7
Fumarsäure . .	97,0	92,9	81,2	34,7	97,7	93,6	85,8	42,4	95,9	87,6	70,1	25,4
Maleinsäure . .	91,6	76,2	51,9	35,6	92,1	79,3	57,9	46,0	87,3	63,5	39,5	27,6
Mesakonsäure . .	97,9	95,8	87,8	34,2	98,5	95,8	89,6	40,8	97,1	92,8	78,3	23,5
Citrakonsäure .	94,5	87,3	66,8	35,0	93,7	88,2	71,7	43,9	92,7	77,9	51,8	26,2

Tabelle I.

Prozentige Adsorption der organischen Säuren verschiedener Konzentration an verschiedenen Mengen Kohle.

Säure	gelöst in Alkohol von Vol. %				gelöst in Alkohol von Vol. %				gelöst in Alkohol von Vol. %			
	0	10	30	100	0	10	30	100	0	10	30	100
Konzentr. Adsorptiv		1/20 molar				1/40 molar				1/80 molar		
Gramm Kohle		1 g				1 g				1 g		
Citronensäure . .	93,6	69,1	34,2	14,6	94,0	78,0	39,8	19,0	96,5	83,8	43,9	20,0
		1/10 molar				1/20 molar				1/40 molar		
		1 g				1 g				1 g		
Tartronsäure . .									68,9	30,5	15,2	12,7
Aepfelsäure . .	71,8	37,4	14,6	7,5	86,9	48,4	19,3	10,8	92,7	52,3	20,8	12,6
d-Weinsäure . .	68,4	31,0	8,0	6,9	80,7	38,8	12,5	10,2	88,5	41,9	13,8	10,9
l-Weinsäure . .									88,9	41,9	13,8	10,8
dl-Weinsäure . .									88,8	41,9	13,7	10,8
Mesoweinsäure .					72,1	29,0	10,4	9,2	80,9	29,3	10,1	9,7
α-Oxybuttersäure					83,4	59,0	36,2	5,5				
β-Oxybuttersäure					89,1	62,9	37,2	9,5				
α-Oxyisobuttersäure					80,0	42,2	15,6	2,0				
Phenylessigsäure .					98,4	96,3	92,3	39,4				
Mandelsäure . .					95,9	92,2	80,5	30,6				
Glykokoll . . .					4,6	2,3	1,5					
α-Alanin					7,5	3,9	2,3					
β-Alanin					15,0	9,6	5,9					
Aminobuttersäure					18,8	5,5	3,0					
Leucin					69,7							
Asparaginsäure .					43,8							
Glutaminsäure .					63,4	15,9						

Regelmäßigkeit ebenfalls bestätigte. Zu diesem Zweck wurde das Verhalten von Phenylessigsäure und Mandelsäure (Phenyloxyessigsäure) untersucht. Gegenüber der Essigsäure zeigte die Phenylessigsäure eine größere Adsorbierbarkeit, die sich besonders in den stark alkoholischen Lösungsmitteln bemerkbar machte und auch in absolut alkoholischer Lösung noch einen beträchtlichen Wert erreichte.

Durch Einführung der Hydroxylgruppe in die Phenylessigsäuremolekel wäre nach den bei den aliphatischen Verbindungen gemachten Erfahrungen in wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Lösungen eine Adsorptionsverminderung und in stark alkoholhaltigen Lösungen eine Adsorptionssteigerung zu erwarten gewesen. Es wurde aber für das ganze System Wasser — Alkohol bei der Mandelsäure gegenüber der Phenylessigsäure nur eine Adsorptionsverminderung beobachtet. Es ist also offenbar nicht zulässig, hier Regeln, die für die aliphatischen Verbindungen Gültigkeit haben, auf die aromatischen Verbindungen zu übertragen.

Schließlich wurden noch einige in der Lebensmittelchemie wichtige homologe Aminofettsäuren und zwei Aminodicarbonsäuren untersucht. Zunächst Glykokoll, Alanin, Aminobuttersäure und Leucin, sowie Asparaginsäure und Glutaminsäure. Die Bestimmung der Aminosäuren wurde nach der Methode von Linderstroem-Lang[7]) ausgeführt. Sie lieferte genaue Werte. Ueberraschend war die geringe Adsorption, die die Aminosäuren selbst in wäßrigen Lösungen erfuhren. Die Aminogruppe ist in Bezug auf die Adsorbierbarkeit wie die Hydroxylgruppe, jedoch in noch stärkerem Maße, ein negativer Substituent. Wie weiter oben gezeigt wurde, ist die Wirkung eines Substituenten von seiner Stellung zur Karboxylgruppe abhängig. Für α- und β-Alanin konnte diese Beziehung bestätigt werden; es war die Adsorption von β-Alanin größer als die der α-Verbindung. Die Traubesche Regel ist auch für die Aminosäuren gültig. Es findet ein stetiges Anwachsen der Adsorbierbarkeit mit fortschreitender Reihe in allen Alkohol-Wasser-Mischungen statt. In alkoholhaltigen Lösungen tritt wie in den anderen bisher untersuchten Fällen eine Verringerung der Adsorption ein.

---

[7]) Ztschr. f. physiol. Chem. 1928, 173, 32.

In Tabelle II sind für die von uns untersuchten Säuren die Löslichkeiten in Wasser und Alkohol und die prozentigen Adsorptionswerte für diese Lösungsmittel eingetragen. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß für die untersuch-

Tabelle II.

Säure	Löslichkeit in Wasser (g Säure in 100 g Wasser)	pH[1])	%ige Adsorption aus Wasser[2])	Löslichkeit in Alkohol (g Säure in 100 g Alkohol)	%ige Adsorption aus Alkohol
Ameisensäure	in jedem	2,56	49,9		5,5
Essigsäure	Verhältnis	3,00	71,3		1,1
Propionsäure	mit Waser	3,06	89,4		1,1
n-Buttersäure	löslich	3,03	96,8		4,6
Iso-Buttersäure	20,0	3,03	94,9		0,9
n-Valeriansäure	3,5	3,03	98,7		6,1
Iso-Valeriansäure	4,3	3,03	97,7		3,6
Oxalsäure	10,2	1,75	70,7	23,7	17,9
Malonsäure	139,0	2,23	83,3	löslich	8,8
Bernsteinsäure	6,9	2,89	94,3	6,9	7,0
Glutarsäure	83,0	2,93	97,8	s. l. lösl.	9,7
Fumarsäure	0,7	2,35	97,0	4,7	34,7
Maleinsäure	78,8	1,96	91,6		35,6
Mesakonsäure	2,7	2,34	97,9	30,6	34,2
Citrakonsäure	238,0	2,04	94,5		35,0
Citronensäure	185,0	2,40	93,6	75,0	14,6
α-Oxybuttersäure		2,49	83,4		5,5
β-Oxybuttersäure		2,77	89,1		9,5
α-Oxyisobuttersäure	l. lösl.	2,61	80,0	l. lösl.	2,0
Tartronsäure	l. lösl.	2,02	68,9	l. lösl.	12,7
l-Aepfelsäure	s.l.lösl.		92,7	s. l. lösl.	12,6
i-Aepfelsäure	59,2	2,49	92,7		12,6
d-Weinsäure	139,0	2,32	88,8	20,0	10,8
l-Weinsäure	139,0	2,32	88,8	20,0	10,8
dl-Weinsäure	20,6	2,32	88,8	2,1	10,8
Mesoweinsäure	125,0	2,42	80,9		9,7
Glykokoll	23,0	5,3	4,6	—	—
Alanin	21,8	5,8	7,2	—	—
Aminobuttersäure	29,1	4,8	18,8	—	—
Leucin	1,0	4,9	69,7	—	—
Asparaginsäure		3,0	43,8	—	—
Glutaminsäure	1,0	3,3	63,4	—	—

[1]) Bei Monocarbonsäuren Werte für m/20, bei Dicarbonsäuren Werte für m/40 Lösungen.

[2]) Werte für m/20 Lösungen an 1 g Kohle.

ten Fälle die Regel von der Antibasie von Löslichkeit und Adsorbierbarkeit, wie sie von Lundelius[8]) gefordert wird, in kaum einem Falle gewahrt ist.

Schwierig ist die Frage nach der Bedeutung der pH-Zahl der Lösungen für die Adsorption zu entscheiden, worüber sich in der Literatur nur wenige Angaben finden.

Für die untersuchten Säuren haben wir die pH-Werte bestimmt und ebenfalls in der Tabelle II zusammengestellt. Es ist zwar nicht zu verkennen, daß in vielen Fällen, vor allem in homologen Reihen, eine Zunahme der prozentigen Adsorption parallel den steigenden pH-Werten geht. Jedoch ist zu beachten, daß in manchen Fällen, in denen ein Versagen dieser Beziehung vorliegt, andere Einflüsse ein Uebergewicht erlangen müssen.

Vergleicht man in den oben angegebenen Versuchen in homologen Reihen, die für verschiedene Konzentrationen an 1 g Kohle und die für die gleiche Konzentration an verschiedene Kohlenmengen erhaltenen Adsorptionswerte, so ergibt sich, daß die Konzentration des Adsorptivs und die Menge Adsorbens wohl einen deutlichen Einfluß auf die prozentige Adsorption haben. Es ist aber deutlich zu sehen, daß die Einflüsse dieser beiden Faktoren zurücktreten gegenüber denen, die die molekularen Eigenschaften des Adsorptivs und des Lösungsmittels ausüben.

Es zeigt sich, daß für die einzelnen Säuren der Einfluß, den die Konzentration der Säure und die Menge Adsorbens auf die Adsorption ausüben, verschieden ist. Er macht sich bei solchen Säuren, die weniger gut adsorbiert werden, stärker bemerkbar und wird umso schwächer, je größer die Adsorbierbarkeit wird, d. h. Säuren, die in einer homologen Reihe am Anfang stehen, werden im allgemeinen stärker in ihrer Adsorption durch Variierung der Konzentration und der Menge des Adsorbens beeinflußt als Säuren, die in der homologen Reihe höher stehen.

Geht man von der Vorstellung Langmuirs[9]) aus, daß sich bei der Adsorption aus Lösungen gegen das Adsorbens eine Grenzschicht ausbildet und daß in dieser Grenzschicht die Säuremolekeln gerichtet nebeneinander liegen, und zwar

[8]) Kolloidzeitschr. 1920, 26, 145.
[9]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1916, 38, 2221 und 1917, 39, 1848.

so, daß ihre polaren Gruppen in der Oberfläche stehen, so ist anzunehmen, daß Molekeln mit stark polaren Gruppen besser adsorbiert werden als solche mit schwach polaren, wenn sonst keine störenden Einflüsse vorhanden sind. Es sollen zunächst nur solche Säuren betrachtet werden, die analog gebaut sind, die Homologen einer Reihe. Die Monocarbonsäuren haben je eine einzige polare Gruppe, die Carboxylgruppe. Da die Polarität, wie bekannt, unabhängig ist von der Länge der Kohlenwasserstoffketten, die Adsorbierbarkeit der Fettsäuren aber in wäßrigen Lösungen mit wachsender Kette größer wird, so muß angenommen werden, daß noch andere Kräfte vorhanden sind, die eine stärkere Adsorbierbarkeit bewirken.

Briegleb[10]) konnte zeigen, daß die Assoziation zu Doppelmolekülen bei organischen Säuren in der Hauptsache durch die COOH-Gruppen bewirkt wird, daß aber der Zusammenschluß zu höheren Komplexen auf die mit wachsender Kette zunehmende Polarisierbarkeit der Kohlenwasserstoffreste zurückgeführt werden muß und daß in den Lösungen keine Assoziation nach einfachem Schema stattfindet, sondern daß sich mit steigender Konzentration immer höhere Komplexe bilden.

Es würde also anzunehmen sein, daß beim Zusammenbringen der Lösung mit dem Adsorbens gemäß der Langmuir-Harkins'schen Theorie sich die Säuremolekeln mit ihren polaren Gruppen in der Oberfläche stehend anordnen würden. Dabei würden sich infolge eintretender Konzentrierung an der Oberfläche die Molekeln assoziieren, und zwar diejenigen, die eine lange Kohlenwasserstoffkette besitzen stärker als die mit einer kurzen Kette, sodaß für die stark assoziierten Molekeln eine bessere Adsorbierbarkeit resultieren würde als für die schwächer assoziierten. Die Traubesche Regel würde auf diese Weise eine Erklärung erfahren können.

Wenn es auch möglich ist, unter gewissen Voraussetzungen für einige Adsorptionserscheinungen aus wäßrigen Lösungen zu einer einigermaßen befriedigenden Erklärung zu kommen, so ergeben sich, wenn man versucht, die Adsorptionserscheinungen aus absolut alkoholischen Lösungen auf

[10]) Ztschr. f. phys. Chem. B. 1930, 10, 205.

dieselbe Weise zu erklären, eine Reihe von Widersprüchen. Es erscheint vorläufig unmöglich, eine generelle Formulierung des Adsorptionsverhaltens, die jeder möglichen Variation der gegebenen Umstände, wie Art und Menge des Adsorbens, Art und Menge des Adsorptivs und Art des Lösungsmittels, Rechnung trägt zu geben.

Nekrassow[11]) teilt die Lösungsmittel in zwei Gruppen ein: 1. in die sauerstoffhaltigen und 2. in die nicht sauerstoffhaltigen. Für die erste Gruppe, also für polare Lösungsmittel, soll eine Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstanten (DK.) und der Adsorption in der Weise bestehen, daß aus Lösungsmitteln mit einer großen DK. besser adsorbiert würde, als aus solchen mit einer kleinen DK. Für die zweite Gruppe der Lösungsmittel soll diese Beziehung nicht bestehen.

Die hier interessierenden Lösungsmittel Wasser und Alkohol gehören der ersten Gruppe an und müßten demnach der angegebenen Regel gehorchen.

Die DK.-Werte für Wasser-Alkohol-Gemische nehmen mit steigendem Alkoholgehalt ab. Löwenherz[12]) gibt folgende Werte an:

% Alkohol	DK.
0	26
7,4	67
24,0	78
99,8	84

Symbat der Abnahme der DK. mit steigendem Alkoholgehalt des Lösungsmittels geht die Abnahme der Adsorption aller hier und von anderen Autoren untersuchten Fälle, wie es Nekrassow für polare Lösungsmittel fordert. Die starke Adsorptionsverminderung in alkoholischen Lösungen gegenüber wäßrigen ließe sich vielleicht auf diese Weise erklären, nicht aber, daß in alkoholischen Lösungen sich die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit, wie sie z. B. für eine homologe Reihe in wäßrigen Lösungen gilt, umkehrt, ferner auch nicht, daß Oxysäuren aus Alkohol besser adsorbiert werden als die einfachen Säuren, während in den wäßrigen Lösungen das

[11]) Ztschr. f. phys. Chem. 1928. 136. 18.
[12]) Ztschr. f. phys. Chem. 1896, 20, 283.

Gegenteil der Fall ist. Es ist dabei allerdings zu bedenken, worauf auch Heymann und Boye[13]) bei ähnlichen Ueberlegungen hinweisen, daß solche Betrachtungen „einen sehr wesentlichen Unsicherheitsfaktor enthalten, der daher rührt, daß wir über die gegenseitige Beeinflussung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff in der Grenzfläche überhaupt nichts wissen".

Adsorptionsversuche mit mehreren Säuren nebeneinander aus Wasser-Alkohol-Gemischen.

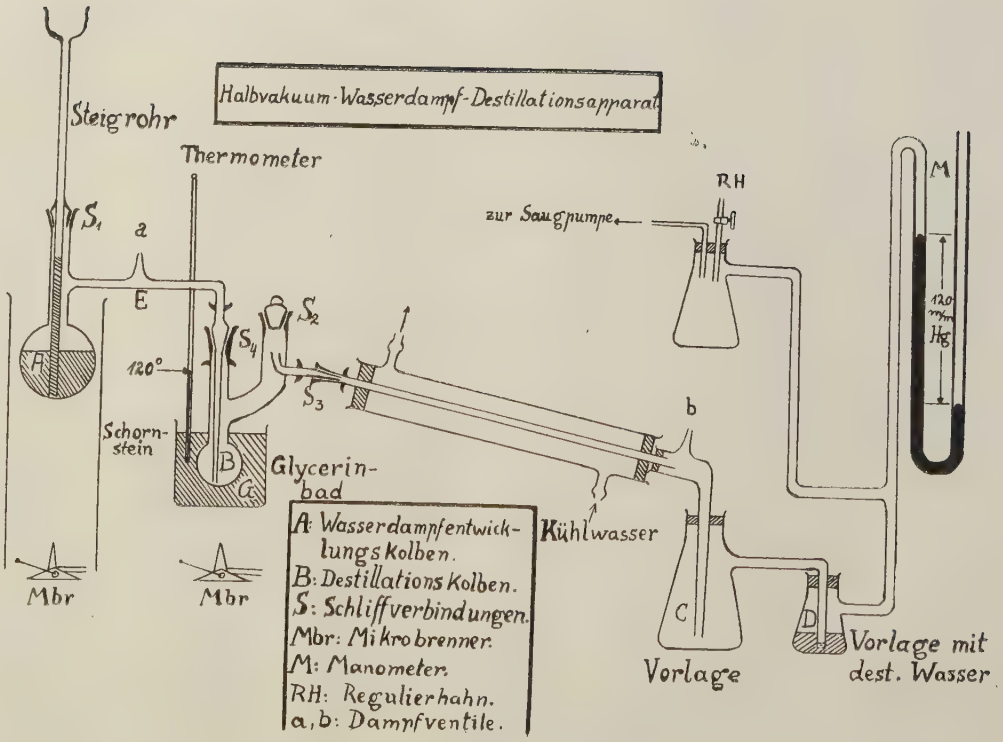
Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit soll der Aufklärung der Adsorptionsverhältnisse mehrerer Säuren nebeneinander dienen. Zunächst wurden nur zwei Säuren nebeneinander in denselben vier Lösungsmitteln, wie sie im ersten Teil der Arbeit angegeben sind, untersucht. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie oben beschrieben. Es wurden nur Lösungen untersucht, in denen jede Säure in $^1/_{20}$ molarer Konzentration vorhanden war, d. h. in 1 Ltr. Lösung waren z. B. $^1/_{20}$ Mol Ameisensäure und $^1/_{20}$ Mol Oxalsäure.

Es wurden mit Wasserdampf flüchtige Säuren neben mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren untersucht; als nicht flüchtige Säuren wurden die Dicarbonsäuren, Aminosäuren und Citronensäure gewählt. Als flüchtige Säuren kamen Ameisensäure und Essigsäure in Betracht.

Zur Bestimmung einer flüchtigen Säure neben einer nicht flüchtigen wurde die in der Zeichnung angegebene Destillationsapparatur ausgearbeitet, die sich bei allen Versuchen gut bewährt hat. Es war vor allen Dingen darauf zu achten, daß die in stark alkoholischen Lösungen bei erhöhter Temperatur leicht auftretenden Veresterungen mit den flüchtigen Säuren vermieden wurden, weil sonst die Destillate nicht scharf titriert werden konnten. Deshalb wurden die Destillationen unter vermindertem Druck ausgeführt und dadurch erreicht, daß sowohl bei niedriger Temperatur als auch schnell gearbeitet werden konnte. (Siehe die Zeichnung S. 18.)

---

[13]) Ztschr. f. phys. Chem. 1930. 150. 219.


Halbvakuum-Wasserdampf-Destillationsapparat
Steigrohr
Thermometer
S_1
a
E
S_2
S_4
S_3
120°
Schorn-
stein
B
G
Glycerin-
bad
A
Mbr
Mbr
zur Saugpumpe
RH
M
120 m/m Hg
b
Kühlwasser
C
D
Vorlage
Vorlage mit
dest. Wasser
A: Wasserdampfentwicklungskolben.
B: Destillationskolben.
S: Schliffverbindungen.
Mbr: Mikrobrenner.
M: Manometer.
RH: Regulierhahn.
a, b: Dampfventile.

Es war nach den Erfahrungen, die im ersten Teil dieser Arbeit für die verschiedenen alkoholischen Lösungen gewonnen worden waren, zu erwarten, daß auch bei der Adsorption mehrerer Säuren nebeneinander aus den verschiedenen Lösungsmitteln starke Unterschiede auftreten würden, und daß Regelmäßigkeiten, die sich in wäßrigen Lösungen möglicherweise finden, in alkoholhaltigen Lösungsmitteln ihre Gültigkeit verlieren würden. Diese Vermutungen wurden, wie im folgenden gezeigt werden wird, durch die Versuche bestätigt.

Der Verlauf der prozentigen Adsorption der beiden im Gemisch vorhandenen Komponenten ist dem der reinen Substanzen ähnlich. Mit steigendem Alkoholgehalt nimmt die Adsorbierbarkeit ab. Für homologe Säuren wird auch bei Gegenwart einer zweiten Säure die Umkehr der Traubeschen Regel in wäßrig-alkoholischen Lösungen beobachtet. Was nun die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten anlangt, so muß, wie die Versuche zeigen, auch das Medium, aus dem adsorbiert wird, berücksichtigt werden. Ueber die Art und Weise, wie sich zwei in Lösung befindliche Säuren beeinflussen, läßt sich zunächst das allen Fällen Gemeinsame folgendermaßen zusammenfassen:

Werden zwei Säuren zweier verschiedener homologer Reihen in aequimolaren Lösungen nebeneinander adsorbiert, und zwar derart, daß eine beliebige Säure der einen Reihe neben je einer Säure der anderen Reihe adsorbiert wird, so gilt die Regel, daß die Adsorptionsverminderung dieser einen — der „verdrängten" Säure — symbat verläuft der Adsorbierbarkeit der „verdrängenden" Säure. Die Adsorptionsverminderung kann dabei positiv, aber auch Null sein, ja sogar negativ, also zur „Adsorptionssteigerung" werden. Zur Adsorptionssteigerung scheint es aber nur dann zu kommen, wenn die Adsorbierbarkeit der verdrängten sowie der verdrängenden Säure gering ist[14]). Die Adsorptionssteigerung ist der Adsorbierbarkeit der betreffenden beiden Säuren antibat. Sie ist also umso größer, je geringer die Adsorbierbarkeit der beiden Säuren ist.

Wann die Umkehr der Adsorptionsverminderung zur Adsorptionssteigerung eintritt, ist demnach auch vom Lösungsmittel abhängig, da dieses für die Höhe der prozentigen Adsorption mitbestimmend ist.

Tabelle III.

Prozentige Adsorption von $^1/_{20}$ molaren Dicarbonsäuren neben $^1/_{20}$ molarer Ameisensäure an 1 g Kohle.

Das Gemisch war gelöst in Alkohol von Vol. %	Oxalsäure neben Ameisensäure	Malonsäure neben Ameisensäure	Bernsteinsäure neben Ameisensäure	Glutarsäure neben Ameisensäure	Ameisensäure neben Oxalsäure	Ameisensäure neben Malonsäure	Ameisensäure neben Bernsteinsäure	Ameisensäure neben Glutarsäure
0	68,5	78,3	92,9	96,5	35,3	29,9	28,9	27,8
10	39,8	44,7	65,6	83,9	18,8	16,3	14,1	13,9
30	25,4	21,7	32,1	50,2	10,9	11,4	10,5	10,3
100	15,1	7,4	7,2	9,2	7,8	8,2	8,4	8,0

Für die absolut alkoholischen Lösungen ist also, da in diesem Fall die Adsorbierbarkeit durchschnittlich sehr gering ist, wesentlich öfter eine Adsorptionssteigerung festzustellen als in den übrigen Lösungsmitteln.

Für die einzelnen Lösungsmittel ergeben sich folgende Fälle:

1. in wäßrigen Lösungen verdrängen sich die beiden in Lösung befindlichen Säuren gegenseitig.
   a) Die Dicarbonsäuren werden von der Ameisensäure weniger stark verdrängt als von der Essigsäure, da die prozentige Adsorption der Ameisensäure kleiner ist als die der Essigsäure.
   b) Ameisensäure und Essigsäure erleiden durch die Dicarbonsäuren eine starke Verdrängung und zwar ist sie in beiden Fällen durch Oxalsäure am geringsten und durch Glutarsäure am stärksten.
2. In 10%iger alkoholischer Lösung herrschen die eben beschriebenen Verhältnisse gleichfalls, mit Ausnahme der Adsorption von Ameisensäure neben Oxalsäure; in diesem Falle findet eine Adsorptionsbegünstigung statt. (Ameisensäure und Oxalsäure sind die beiden in 10%igem Alkohol am schwächsten adsorbierbaren Säuren der beiden homologen Reihen).

[14]) Fodor und Abderhalden, Kolloidztschr. 1920, 27, 49 kommen für Aminosäuren im Gemisch zu dem gleichen Ergebnis.

3. In 30%iger alkoholischer Lösung gelten die unter 1. genannten Beziehungen ebenfalls, jedoch wird die Verdrängung der Ameisensäure und der Essigsäure durch die Dicarbonsäuren mit Ausnahme der beiden Fälle Essigsäure neben Bernsteinsäure und Essigsäure neben Glutarsäure negativ. In diesen Fällen tritt eine Adsorptionssteigerung auf. Die Verdrängung bleibt trotzdem symbat der Adsorbierbarkeit der verdrängenden Säure, beginnt jedoch jetzt mit negativen Werten.
4. In den absolutalkoholischen Lösungen haben auch die für die anderen Lösungsmittel angegebenen Beziehungen Gültigkeit. Es finden in einer großen Anzahl von Fällen Adsorptionssteigerungen statt. Ameisensäure und Essigsäure werden in allen Fällen neben den Dicarbonsäuren stärker adsorbiert, als wenn sie allein in der Lösung vorhanden wären. Von den Dicarbonsäuren erfährt neben der Ameisensäure nur die Bernsteinsäure als die in absolut alkoholischer Lösung am schwächsten adsorbierbare Säure eine geringe Adsorptionssteigerung, während neben der Essigsäure von den untersuchten Dicarbonsäuren die Malonsäure und die Bernsteinsäure eine geringe Adsorptionssteigerung erfahren. (Tabellen III und IV.)

Für die in Tabelle IV mitgeteilten Untersuchungsergebnisse der Aepfelsäure und der Weinsäure neben der Essigsäure gilt das oben Gesagte gleichfalls. Neben der Essigsäure erleiden die beiden Oxysäuren in allen vier Lösungsmitteln eine Adsorptionsverminderung. Die Adsorption der Essigsäure erfährt in wäßrigen und 10%igen alkoholischen Lösungen neben diesen beiden Säuren eine Verminderung, in 30%iger alkoholischer Lösung nur neben der stärker adsorbierten Aepfelsäure, während neben der viel schwächer adsorbierten Weinsäure eine Adsorptionssteigerung stattfindet. In absolut alkoholischen Lösungen wird die Essigsäure neben beiden Oxysäuren stärker adsorbiert als die Essigsäure allein.

Tabelle IV.

Prozentige Adsorption von $^1/_{20}$ molaren Dicarbonsäuren und $^1/_{20}$ molaren Oxydicarbonsäuren neben $^1/_{20}$ molarer Essigsäure an 1 g Kohle.

Das Gemisch war gelöst in Alkohol v. Vol. %	neben Essigsäure						Essigsäure neben					
	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Aepfelsäure	Weinsäure	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Aepfelsäure	Weinsäure
0	66,7	76,9	91,4	96,2	80,4	75,1	57,7	51,8	48,3	43,5	56,5	52,8
10	39,1	43,8	65,6	83,0	45,1	35,1	25,2	21,7	21,4	20,9	23,0	24,8
30	24,6	21,0	31,5	51,2	18,8	11,5	11,7	13,4	9,8	9,3	10,0	10,4
100	17,1	9,1	7,3	9,9	9,9	9,7	2,0	2,6	3,2	2,5	2,0	2,4

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Rona und von Toth[15]) bei ihren Untersuchungen über die Adsorption von Traubenzucker neben Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Butyl-Urethanen, wobei sie fanden, daß „der Traubenzucker nach Maßgabe der Adsorbierbarkeit der einzelnen Urethane von der Kohlenoberfläche verdrängt wird". Freundlich und Poser[16]) beschäftigten sich gleichfalls mit der Adsorption mehrerer Stoffe nebeneinander und bestätigten die von Michaelis und Rona[17]) bzw. von Masius gegebene Regelmäßigkeit, daß in Gemischen zweier adorbierbarer Stoffe eine gegenseitige Beschränkung der Adsorption eintritt. Sie geben als weitere Beziehung an, „daß die Gesamtadsorption beider Stoffe praktisch ebenso groß ist, wie wenn einer der reinen Stoffe bei derselben Gesamtkonzentration vorhanden wäre".

Freundlich und Poser kommen zu diesem Resultat auf Grund ihrer Beobachtungen der Adsorptionsverhältnisse bei Benzoesäure und Salicylsäure, die sehr gut adsorbiert werden. Für die stark adsorbierbaren Säuren wie z. B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Citronensäure, auch Aepfelsäure und Weinsäure konnte diese Angabe von Freundlich und Poser bestätigt werden, nicht aber für die schwach adsorbierbaren

[15]) Biochem. Ztschr. 1914, 64, 288.
[16]) Kolloidchemische Beihefte, 1914, 6, 297.
[17]) Biochem. Zeitschr. 1909, 15, 196.

Säuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Malonsäure, für die sich beträchtliche Adsorptionsverminderungen feststellen ließen.

Die Essigsäure erleidet in allen Fällen eine viel geringere Adsorptionsverminderung im Vergleich zur Ameisensäure. Sie ist gewissermaßen „widerstandsfähiger" gegenüber Verdrängungsversuchen anderer Säuren. Eine genauere Betrachtung über den Gang der „Widerstandsfähigkeit" gegen Adsorptionsbeeinflussung in den anderen homologen Reihen führte zur Auffindung folgender Beziehungen: In wäßriger Lösung erfahren Säuren, die nur schwach adsorbiert werden, eine stärkere Adsorptionsverminderung als Säuren, die stark adsorbiert werden. In wäßriger Lösung sind also die unteren Glieder einer homologen Reihe weniger widerstandsfähig gegen eine Adsorptionsbeeinflussung als die höheren Glieder der Reihe. In absolut alkoholischen Lösungen gilt diese Beziehung allerdings nicht mehr, denn hier äußert sich, wie weiter oben schon gezeigt wurde, die gegenseitige Beeinflussung zweier Säuren derart, daß bei den stark adsorbierbaren Säuren eine Adsorptionsverminderung eintritt. Bei schwächer adsorbierbaren Säuren braucht es überhaupt nicht zu einer Aenderung der Adsorbierbarkeit zu kommen, während die nur sehr wenig adsorbierten Säuren meist eine Adsorptionssteigerung erfahren.

In beiden Fällen Oxalsäure und Glutarsäure scheint die für wäßrige Lösungen gegebene Beziehung noch zu gelten, indem die Oxalsäure als die stärker adsorbierbare Säure eine geringere Adsorptionsverminderung erfährt als die Glutarsäure. Die Malonsäure aber gehorcht dieser Beziehung nicht mehr. Neben Ameisensäure sowie neben Essigsäure erfährt sie eine wesentlich geringere Adsorptionsverringerung als die besser adsorbierbare Glutarsäure. Die Bernsteinsäure erfährt dann wieder eine stärkere Beeinflussung als die Malonsäure.

Welche Beziehungen hier wirklich herrschen, läßt sich nicht genau sagen. Jedoch scheint, daß die am stärksten adsorbierten Säuren die stärkste Adsorptionsverminderung, die am schwächsten adsorbierten Säuren die stärkste Adsorptionssteigerung erfahren, während die zwischen diesen extremen Grenzen liegenden Fälle mehr oder weniger das Verhalten der ihnen zunächst liegenden Grenzfälle zeigen. Daß

Uebergänge vorhanden sind, ergibt sich aus dem oben Gesagten.

Es fragt sich, ob sich die eben gegebenen Regeln auch auf andere homologe Reihen übertragen lassen, d. h. ob beispielsweiso die Adsorptionsverminderung der Essigsäure in 30- und 100%igen alkoholischen Lösungen neben den sehr stark adsorbierbaren ungesättigten Dicarbonsäuren bedeutend weiter geht als neben den nur mäßig gut adsorbierbaren gesättigten Dicarbonsäuren, ferner wie sich das Adsorptionsverhalten der Essigsäure neben der Citronensäure und neben den nur sehr schwach adsorbierbaren Aminofettsäuren ändert. Die folgenden Versuche erstrecken sich in dieser Richtung.

Von den im ersten Teil untersuchten ungesättigten Dicarbonsäuren wurde die Citrakonsäure nicht berücksichtigt, da sie wegen ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdampf durch Destillation von der Essigsäure nicht zu trennen ist.

Tabelle V.

Prozentige Adsorption von $^1/_{20}$ molaren ungesättigten Diacarbonsäuren und $^1/_{20}$ molarer Citronensäure neben $^1/_{20}$ molarer Essigsäure an 1 g Kohle.

Das Gemisch war gelöst in Alkohol von Vol. %	Fumarsäure	Maleinsäure	Mesakonsäure	Citronensäure	Essigsäure neben Fumarsäure	Essigsäure neben Maleinsäure	Essigsäure neben Mesakonsäure	Essigsäure neben Citronensäure
	neben Essigsäure							
0	95,6	87,7	97,4	90,4	46,0	47,5	44,9	41,6
10	91,7	73,8	95,4	66,1	20,2	22,5	17,1	19,8
30	80,2	51,3	87,0	32,8	8,6	9,6	7,9	10,3
100	34,0	35,0	32,8	14,6	2,5	2,2	2,7	3,2

Es zeigt sich, daß die weiter oben gegebene Regel über die gegenseitige Beeinflussung zweier Säuren verschiedener homologer Reihen bei der Adsorption auch innerhalb der Versuchsreihe „Essigsäure und ungesättigte Dicarbonsäuren nebeneinander" Gültigkeit hat, d. h. die Verdrängung der in den

verschiedenen Lösungsmitteln jeweils am schwächsten adsorbierten ungesättigten Dicarbonsäure durch die Essigsäure ist stärker als die der jeweils besser adsorbierten Säure und die Adsorptionsverminderung der Essigsäure durch Fumar-, Mesakon- und Maleinsäure ist symbat deren Adsorbierbarkeit. Eine Adsorptionssteigerung tritt nur für die Essigsäure neben den drei genannten Säuren in absolut alkoholischer Lösung ein. In Tabelle V sind auch die Ergebnisse der Adsorptionsversuche von Essigsäure neben Citronensäure angegeben. Bei diesen Versuchen ist bemerkenswert, daß die Citronensäure durch die Essigsäure nur eine sehr geringe Adsorptionsänderung erfährt. In alkoholischer Lösung ist die Adsorptionsverminderung gegenüber der reinen Säure Null geworden.

Von homologen Säuren wurde ferner die Adsorption der Aminofettsäuren neben Essigsäure geprüft. Die in den anderen Reihen beobachtete Erscheinung, daß die niederen Glieder homologer Reihen durch die gleiche Säure eine stärkere Adsorptionsverminderung erfahren als die höheren, zeigte sich bei den Aminofettsäuren deutlich. Die prozentige Adsorption der Essigsäure neben den Aminosäuren nimmt mit deren Adsorbierbarkeit ab.

Tabelle VI.

Adsorptionsverminderung der Aminosäuren in wässriger Lösung.

Aminosäuren	von % für die reine Säure	auf % neben Essigsäure	um absolute %
Glykokoll	4,6	2,2	52
Alanin	7,5	6,3	16
Aminobuttersäure	18,8	16,0	15
Leucin	69,7	63,6	9

Die oben gegebenen Regeln über die gegenseitige Beeinflussung zweier Säuren hinsichtlich ihrer Adsorption haben sich in den Fällen bestätigt, in denen Säuren ähnlicher Konstitution betrachtet wurden, also bei homologen Reihen, bei

den Oxydicarbonsäuren und in der Reihe der Fumar-, Mesacon- und Maleinsäure. Die Regeln gelten aber nicht mehr, wenn man Dicarbonsäuren und Oxydicarbonsäuren ungefähr gleicher Adsorbierbarkeit in ihrem Einfluß auf die Adsorption der Essigsäure vergleicht, denn dann müßte z. B. in 10%iger alkoholischer Lösung von der Essigsäure neben der Aepfelsäure, deren Adsorption 45,1% beträgt, weniger adsorbiert werden als neben der Malonsäure, deren Adsorption in diesem Fall nur 43,8% ist. Die Adsorption der Essigsäure erreicht aber im ersten Falle mit 23,0% einen höheren Wert als im zweiten Fall mit 21,7%. Für die Adsorption der Essigsäure aus 10%igem Alkohol, erstens neben der Weinsäure und zweitens neben der Oxalsäure, besteht auch die geforderte Symbasie nicht, und versagt vollkommen für die Adsorption der Essigsäure neben der Citronensäure, wenn man sie mit der Adsorption der Essigsäure neben Bernsteinsäure und Glutarsäure vergleicht. In wässriger Lösung werden Bernsteinsäure und Glutarsäure besser adsorbiert als Citronensäure (Bernsteinsäure 91,4%, Glutarsäure 96,2%, Citronensäure 90,4%), und doch ist die Adsorption der Essigsäure neben den beiden ersten Säuren stärker als neben der Citronensäure.

Die Symbasie, die zwischen der Adsorptionsverminderung der verdrängten Säuren und der Adsorbierbarkeit der verdrängenden Säuren herrschen soll, besteht auch nicht, wenn man als verdrängende Säuren die gesättigten und die ungesättigten Dicarbonsäuren vergleicht. Man sollte annehmen, daß die selbst in absolutem Alkohol noch ziemlich stark adsorbierten ungesättigten Dicarbonsäuren die Essigsäure bei der Adsorption vielmehr verdrängen, als die verhältnismäßig schwach adsorbierten gesättigten Dicarbonsäuren, was jedoch nicht zutrifft. In absolut alkoholischer Lösung erfährt die Essigsäure neben Fumar-, Mesacon- und Maleinsäure, die sämtlich zu mehr als 30% adsorbiert werden, dieselbe Adsorptionssteigerung wie neben den durchschnittlich nur zu 10% adsorbierten gesättigten Dicarbon- und Oxydicarbonsäuren.

Bei den Aminosäuren sollte man erwarten, daß sie, wenn sie als verdrängende Säuren fungieren, die Essigsäure nur sehr wenig verdrängen. Wie aus der Tabelle VII hervorgeht, ist in wässrigen Lösungen die Adsorptionsverminde-

rung der Essigsäure durch die Aminosäuren in der Tat wesentlich geringer als durch andere stark adsorbierbare Carbonsäuren. In 30%iger alkoholischer Lösung ist dies nicht mehr der Fall. Die Aminofettsäuren, die in dieser Lösung ungefähr nur zu 1 bis 2% adsorbiert werden, vermögen die Essigsäure viel stärker zu verdrängen als z. B. die bis zu 87% adsorbierten ungesättigten Dicarbonsäuren.

Tabelle VII.

Prozentige Adsorption von $^1/_{20}$ molaren Aminosäuren neben $^1/_{20}$ molarer Essigsäure an 1 g Kohle.

Das Gemisch war gelöst in Alkohol von Vol. %	Glykokoll	α Alanin	Amino-buttersäure	Leucin	Essigsäure neben Glykokoll	Essigsäure neben α Alanin	Essigsäure neben Amino-buttersäure	Essigsäure neben Leucin
	neben Essigsäure							
0	2,2	6,3	16,0	63,6	67,4	66,7	66,4	62,8
10	1,5	2,0	3,4	—	25,2	24,9	24,0	—
30	1,0	1,5	2,0	—	7,0	6,7	6,7	—

In den folgenden Versuchen wurden die vier gesättigten Dicarbonsäuren, ferner Aepfelsäure und Citronensäure neben Weinsäure adsorbiert. Die Bestimmung der Weinsäure wurde in Anlehnung an eine Vorschrift ausgeführt, die wir einer mündlichen Mitteilung von C. von der Heide und K. Hennig[18]) verdanken.

Die für die oben besprochenen Adsorptionsversuche mit zwei Säuren nebeneinander aufgestellten Regeln haben, wie zu erwarten war, in den folgenden Versuchen erneut ihre Gültigkeit bewiesen. Die Adsorption der Weinsäure erfährt neben den gesättigten Dicarbonsäuren durchgehend eine Verminderung, die symbat der Adsorbierbarkeit dieser Säuren verläuft. Diese Symbasie ist in gleicher Weise wie in den bisher besprochenen anderen Fällen nur innerhalb homologer Reihen gültig, erstreckt sich also nicht auf die Aepfelsäure

[18]) Die ausführliche Arbeit wird demnächst voraussichtlich in der Zeitschrift für analytische Chemie erscheinen.

und die Citronensäure. Während für die Aepfelsäure allgemein die Abweichungen gegenüber den Dicarbonsäuren nicht erheblich sind, da sie diesen Säuren chemisch ähnlich ist, sind für die Citronensäure deutliche Unterschiede in der Adsorptionsbeeinflussung zu bemerken. Obwohl die Citronensäure neben der Weinsäure in allen vier Lösungsmitteln schwächer adsorbiert wird als die Glutarsäure und in 10—30%igem Alkohol auch schwächer als die Bernsteinsäure, ist doch die Adsorption der Weinsäure neben der Citronensäure weitaus schwächer als neben den beiden anderen Säuren. (Für die Adsorption der Weinsäure neben der Bernsteinsäure und der Glutarsäure aus 30%igem Alkohol trifft das eben Gesagte nicht zu.)

Tabelle VIII.

Prozentige Adsorption einiger $^1/_{20}$ molarer organischer Säuren neben $^1/_{20}$ molarer Weinsäure an 1 g Kohle.

Das Gemisch war gelöst in Alkohol von Vol. %	neben Weinsäure						Weinsäure neben					
	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Aepfelsäure	Citronensäure	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Aepfelsäure	Citronensäure
0	55,0	67,5	84,4	91,6	68,5	89,0	74,4	67,8	67,6	63,4	66,6	50,2
10	38,8	42,9	62,1	81,8	40,3	61,5	29,7	29,4	27,2	25,6	27,6	21,4
30	25,4	19,8	27,0	48,0	15,9	26,4	8,4	9,2	8,8	8,0	9,6	8,8
100	14,8	7,2	5,8	11,1	9,5	10,6	6,4	8,0	8,4	7,2	5,8	5,2

Betrachtet man die Weinsäure nicht, wie eben geschehen, als verdrängte, sondern als verdrängende Säure, so ist entsprechend der gegebenen zweiten Regel die prozentige Adsorptionsverminderung bei der Oxalsäure am stärksten und nimmt ab mit dem Ansteigen in der homologen Reihe. Eine Adsorptionssteigerung wurde in keinem Falle beobachtet, was verständlich erscheint, da die Adsorptionswerte der „verdrängenden" und der „verdrängten" Säuren im Vergleich zu den früher besprochenen Fällen ziemlich hoch liegen.

Die Adsorptionsversuche mit Weinsäure neben Aminobuttersäure werden aus systematischen Gründen erst weiter unten besprochen werden.

Absorption von drei Säuren nebeneinander.

Es folgen nun Versuche, bei denen drei Säuren nebeneinander adsorbiert wurden, und zwar waren zwei von diesen Säuren in allen Fällen Essigsäure und Weinsäure (je $^1/_{20}$ Mol/Lit.), während als dritte Säure nacheinander die vier gesättigten Dicarbonsäuren, die Aepfelsäure und die Citronensäure gewählt wurden. Bei der Bestimmung der einzelnen Säuren aus dem Gemisch wurde die Essigsäure mit der oben angegebenen Destillationsapparatur von den beiden nichtflüchtigen Säuren getrennt und die zurückbleibenden Säuren, wie oben angegeben, analysiert. (Tabelle IX.)

Die Adsorptionsbeeinflussung dreier Säuren im Gemisch wirkte sich in allen Fällen als Adsorptionsverminderung aus. Vergleicht man die Adsorption einer der drei Säuren im Gemisch mit der Adsorption derselben Säure neben nur einer der beiden anderen Säuren, so findet sich immer eine Verminderung der Adsorption durch das Hinzukommen der dritten Säure, d. h. die Einflüsse zweier Säuren auf die Adsorption einer dritten addieren sich.

Im übrigen zeigt es sich auch bei diesen Versuchen mit drei Säuren im Gemisch, daß die niederen Glieder einer homologen Reihe mehr durch die Adsorptionsverminderung betroffen werden als die höheren und daß die Regel von der Symbasie der Adsorptionsverminderung der verdrängten und der Adsorbierbarkeit der verdrängenden Säuren nur für homologe Reihen gilt. Die Versuche mit drei Säuren zeigen also die gleichen Erscheinungen wie die Versuche mit zwei Säuren nebeneinander. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei der Adsorption der Aminobuttersäure neben Weinsäure plus Essigsäure. In Tabelle X sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt. Da die gewonnenen Resultate in wässriger, 10- und 20-prozentiger alkoholischer Lösung einander durchaus ähneln, sollen nur die Ergebnisse in wässriger Lösung besprochen werden.

Die Adsorption der Aminobuttersäure beträgt aus Wasser 18,8% und erleidet neben der Essigsäure eine Verminderung um 2,8% auf 16,0%, neben der Weinsäure aber eine Steigerung um nahezu 10% auf 28,1%. Wird die Aminobuttersäure neben Essigsäure plus Weinsäure adsor-

Tabelle IX:

Prozentige Adsorption einiger $^1/_{20}$ molarer organischer Säuren neben $^1/_{20}$ molarer Weinsäure und $^1/_{20}$ molarer Essigsäure an 1 g Kohle.

Das Gemisch war gelöst in Alkohol von Vol. %	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Weinsäure neben Essigsäure und: Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Essigsäure neben Weinsäure und: Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure
	neben Weinsäure u. Essigsäure											
0	47,5	59,5	77,6	88,4	69,3	65,5	62,5	54,0	45,0	40,0	35,2	33,3
10	37,8	40,3	62,4	82,7	27,6	26,4	24,6	23,4	22,8	20,1	19,3	17,3
30	21,8	17,9	30,9	48,0	11,0	11,8	10,8	10,4	10,7	12,0	8,0	7,2
100	13,9	6,4	6,0	9,7	8,4	8,8	9,2	8,8	1,2	2,0	2,8	1,6

Das Gemisch war gelöst in Alkohol von Vol. %	Aepfelsäure	Citronensäure	Weinsäure neben Essigsäure und: Aepfelsäure	Citronensäure	Essigsäure neben Weinsäure und: Aepfelsäure	Citronensäure
	neben Weinsäure u. Essigsäure					
0	55,5	79,7	64,0	47,9	36,7	35,7
10	38,8	59,5	27,3	20,6	19,8	18,7
30	16,4	30,5	12,8	9,2	9,8	10,0
100	8,0	10,2	6,2	6,8	2,1	3,2

biert, so addieren sich die Einflüsse, die diese beiden Säuren auf die Adsorption der Aminobuttersäure ausüben. Aus der starken Adsorptionssteigerung durch die Weinsäure um ungefähr 10% und der schwächeren Adsorptionsverminderung durch die Essigsäure um 2,8% ergibt sich eine mittelstarke Adsorptionssteigerung von 4,4%. Eine weitere Untersuchung mehrerer solcher Fälle war leider wegen der Beschränkung der Mittel nicht möglich.

Worauf das unterschiedliche Verhalten bei der Adsorptionsverdrängung zurückzuführen ist, und warum Säuren mit geringerer Adsorbierbarkeit stärker verdrängt werden als

Tabelle X.

Prozentige Adsorption von $^1/_{20}$ molarer Aminobuttersäure neben Essigsäure, neben Weinsäure und neben Essigsäure und Weinsäure an 1 g Kohle.

Das Gemisch war gelöst in Alkohol von Vol. %	Aminobuttersäure allein	Aminobuttersäure neben Essigsäure	Aminobuttersäure neben Weinsäure	Aminobuttersäure neben Essigsäure und Weinsäure
0	18,8	16,0	28,1	23,2
10	5,5	3,4	8,8	7,5
30	3,0	2,0	3,5	3,1

stark adsorbierbare, ist bisher nicht bekannt. Es darf jedoch angenommen werden, daß die elektrischen Eigenschaften der Molekeln hier eine ausschlaggebende Rolle spielen. Daraus, daß durchschnittlich nur eine geringe Adsorptionsverdrängung stattfindet, muß jedenfalls geschlossen werden, daß die Adsorption einer zweiten Säure hauptsächlich auf Kosten des adsorbierten Lösungsmittels geht und nur zum geringen Teil auf Kosten der adsorbierten ersten Säure. Das ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß in den aufgeführten Versuchen die Säuren gegenüber dem Lösungsmittel die stärker polaren Stoffe darstellen.

Ob man aber allein mit der Vorstellung der elektrischen Polarität bei den Erscheinungen der Adsorptionsverdrängung auskommen wird oder ob man auch räumliche Vorstellungen für die Erscheinungen in der Grenzschicht bei der Adsorption mehrerer Säuren nebeneinander heranziehen muß, wird erst durch weitere Untersuchungen geklärt werden können.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Adsorptionsversuche mit einzelnen und mehreren organischen Säuren aus wässrigen und wässrig-alkoholischen Lösungen in verschiedener Konzentration und mit verschiedenen Mengen Kohle ausgeführt.

2. Für die Untersuchungen mit einzelnen Säuren wurden Versuche in verschiedenen homologen Reihen mit Mono- und Dicarbonsäuren, gesättigten und ungesättigten Säuren, mit Cis- und Transformen, mit Isoverbindungen, α- und β-substituierten Oxy- und Aminosäuren, mit Citronensäure, Mandelsäure und Phenylessigsäure vorgenommen.

3. In allen untersuchten Fällen wurde eine Abnahme der Adsorption im System Wasser-Alkohol für fortschreitende Alkoholkonzentrationen beobachtet.

4. Es wurde eine klare Umkehrung der Traubeschen Regel festgestellt, die durch die verschiedenartige Zusammensetzung des Lösungsmittels verursacht war.

5. Es wurde festgestellt, daß sich der Einfluß der Konzentration des Adsorptivs und der Menge des Adsorbens mit der Adsorbierbarkeit des Adsorptivs ändert, und daß dieser Einfluß gegenüber demjenigen zurücktritt, den die molekularen Eigenschaften des Adsorptivs und des Lösungsmittels ausüben.

6. Es wurden die Zusammenhänge zwischen Löslichkeit, pH-Zahl und Adsorbierbarkeit für die untersuchten Fälle erörtert.

7. Es wurde versucht, auf Grund der elektrischen Eigenschaften der Molekeln und ihres Verhaltens in den verschiedenen Lösungsmitteln eine Erklärung für das verschiedenartige Adsorptionsverhalten zu geben.

8. Es wurden Regeln für das Verhalten mehrerer Säuren nebeneinander aus verschiedenen homologen Reihen aufgestellt und ihre Anwendung auf bestimmte Fälle beschränkt.

9. Im Fall „Aminobuttersäure neben Weinsäure plus Essigsäure" ließ sich besonders anschaulich zeigen, wie sich die Einflüsse mehrerer Säuren aufeinander addieren.

10. Es wurde festgestellt, daß auftretende Regelmäßigkeiten immer nur für eine bestimmte Reihe chemisch nicht zu verschiedener Stoffe zutreffen.

Lebenslauf.

Am 17. Oktober 1905 wurde ich, Richard von der Heide, in Geisenheim a. Rhein als zweiter Sohn des Chemikers Prof. Dr. Carl von der Heide geboren. Ich besuchte zuerst die Volksschule in Geisenheim und später das Reformrealgymnasium in Geisenheim, wo ich Ostern 1926 das Reifezeugnis erwarb.

Mit dem Sommersemester 1926 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Frankfurt a. Main, wo ich 4 Semester verblieb. Die drei folgenden und ein Urlaubssemester war ich dann an der Universität Berlin immatrikuliert, an der ich auch das erste und zweite Verbandsexamen ablegte.

Während der Universitätsferien habe ich teilweise im Laboratorium der Weinchemischen Versuchsstation der Staatl. Lehr- und Forschungsanstalt zu Geisenheim unter der Leitung meines Vaters, teilweise bei den Byk-Guldenwerken, Oranienburg b. Berlin als Montageschlosser, aber auch als Laborant gearbeitet, im ganzen acht Monate.

Im Februar 1930 begann ich mit der Anfertigung der Doktorarbeit im wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Abteilung des Reichsgesundheitsamtes zu Berlin.

Ich nahm teil an den Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren Bodenstein, von Braun, F. Hahn, Leuchs, R. Lorenz, Magnus, Paneth, Schlenk, Sieverts und Wachsmuth. Ihnen allen bin ich zu stetem Dank verpflichtet.

Dem Herrn Präsidenten des Reichsgesundheitsamtes Geh. Regierungsrat Dr. Hamel möchte ich für die Ueberlassung eines Arbeitsplatzes und die freie Benutzung der Chemikalien im Reichsgesundheitsamt, Herrn Direktor Geh. Regierungsrat Dr. phil., Dr. med. h. c. u. Dr. ing. e. h. Kerp für das Interesse, sowie Herrn Regierungsrat Dr. phil. Reif, Mitglied des Reichsgesundheitsamtes, für die Anregung und Anleitung zu der vorliegenden Arbeit meinen besten Dank aussprechen.